

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juli 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/064691 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01L 31/032**,
C30B 29/46

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014232

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Dezember 2004 (14.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
03029577.8 22. Dezember 2003 (22.12.2003) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SCHEUTEN GLASGROEP** [NL/NL]; Groethof-
straat 21, NL-5900 AA Venlo (NL).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GEYER, Volker**
[DE/DE]; Lamertzweg 17, 41372 Niederkrüchten (DE).
KAUK, Marit [EE/EE]; Vatsla 4/4, EE76902 Harku
(EE). **RAUDOJA, Jaan** [EE/EE]; Süsta 6-4, Tallinn
(EE). **VAREMA, Tiit** [EE/EE]; Metsanurga 14, EE11716
Tallinn (EE). **ALTOSAAR, Mare** [EE/EE]; Tammsaare
tee 121-1, EE12917 Tallinn (EE).

(74) Anwalt: **JOSTARNDT PATENTANWALTS-AG**; Brüs-
seler Ring 51, 52074 Aachen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: METHOD FOR TREATING POWDER PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON PULVERKÖRNERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for treating powder particles that consist of a Cu(In,Ga)Se₂ compound, according to which the powder particles and a quantity of sulphur are introduced into a vessel and the aforementioned contents of said vessel are heated and maintained at a constant temperature over a period of time. The invention also relates to a monograin-membrane solar cell containing a rear contact, a monograin membrane, at least one semiconductor layer and a front contact. Said cell is characterised in that the monograin membrane contains powder particles that have been treated according to the inventive method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von aus einer Cu(In,Ga)Se₂-Verbindung bestehenden Pulverkörnern, bei dem die Pulverkörner und eine Menge Schwefel in ein Gefäß hineingegeben werden und der aus den Körnern und dem Schwefel bestehende Inhalt des Gefäßes erhitzt und über einen Zeitraum auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Die Erfindung betrifft ferner eine Monokornmembran-Solarzelle, beinhaltend einen Rückkontakt, eine Monokornmembran, mindestens eine Halbleiterschicht und einen Frontkontakt, die sich dadurch auszeichnet, dass die Monokornmembran mit dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren behandelte Pulverkörner enthält.



WO 2005/064691 A1

Verfahren zur Behandlung von Pulverkörnern

Beschreibung:

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Pulverkörnern.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Behandlung von Pulverkörnern, die aus einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Verbindung bestehen.

Diese Pulver eignen sich zur Herstellung von Monokornmembranen, die in Solarzellen eingesetzt werden.

15

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem die Eigenschaften eines $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Pulvers im Hinblick auf einen Einsatz dieses Pulvers in einer Solarzelle verbessert werden können.

20

Ferner ist Aufgabe der Erfindung eine Monokornmembran-Solarzelle bereitzustellen, die einen möglichst hohen Wirkungsgrad aufweist.

25 Bezüglich des Verfahrens wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Behandlung von aus einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Verbindung bestehenden Pulverkörnern gelöst, bei denen die Pulverkörner und Schwefel in ein Gefäß hineingegeben werden und der aus den Pulverkörnern und dem Schwefel bestehende Inhalt des Gefäßes erhitzt und nach dem Erhitzen auf einer konstanten Temperatur gehalten wird.

30

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens führt zu der

BESTÄTIGUNGSKOPIE

überraschenden Wirkung, dass Solarzellen, bei denen das anhand des Verfahrens behandelte Pulver eingesetzt wird, einen deutlich höheren Wirkungsgrad aufweisen, als Solarzellen, in denen ein Pulver eingesetzt wird, das nicht anhand
5 des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelt wurde.

Eine mögliche Erklärung für die deutliche Verbesserung der photovoltaischen Eigenschaften der Pulverkörner könnte wie folgt lauten:

10

Es besteht die Möglichkeit, dass in den aus der Cu(In,Ga)Se_2 -Verbindung bestehenden Körnern Bereiche mit einem unterstöchiometrischen Se-Gehalt existieren. In diesen Bereichen kann es zu einer Abscheidung einer aus Cu, Ga oder In bestehenden Fremdphase von einer Phase aus stöchiometrischem
15 Cu(In,Ga)Se_2 kommen, wobei die Fremdphasen sich bevorzugt an der Oberfläche der Pulverkörner anlagern.

Aufgrund des metallischen Charakters der Fremdphase kann es
20 dann beispielsweise zu einem Kurzschluss im pn-Kontakt der Solarzelle kommen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde eine Schwefelung durchgeführt, bei der vermutlich die auf der Oberfläche der
25 Pulverkörner vorhandenen Fremdphasen in Cu(In,Ga)S_2 umgesetzt werden, eine Verbindung, die ebenfalls in Solarzellen Verwendung findet.

Diese Erklärung wird durch die Tatsache gestützt, dass bei
30 Solarzellen, in denen anhand des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelte Pulver eingesetzt wurden, eine deutlich erhöhte Leerlaufspannung gemessen wurde.

In einer bevorzugten Durchführungsform des Verfahrens werden die Pulverkörner in eine Zwei-Zonen-Ampulle gefüllt, wobei die Pulverkörner in eine der Zonen und der Schwefel in die andere Zone hineingegeben werden.

5

Die Pulverkörner werden dann vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 400°C und 600°C erhitzt.

Der Schwefel wird vorzugsweise auf eine Temperatur von etwa
10 100°C erhitzt.

Pulverkörner und Schwefel werden über einen Zeitraum zwischen einer Stunde und 50 Stunden auf der jeweiligen Temperatur gehalten.

15

In einer ebenfalls bevorzugten Durchführungsform des Verfahrens wird ein aus Pulverkörnern und Schwefel bestehendes Gemisch in eine Ampulle gefüllt.

20 Das Gemisch wird dann auf eine Temperatur zwischen 300°C und 600°C erhitzt und über einen Zeitraum zwischen 5 Minuten und 4 Stunden auf der Temperatur gehalten. Ein besonders vorteilhafter Temperaturbereich liegt dabei zwischen 380°C und 410°C.

25

Im Rahmen der Erfindung wird ebenfalls eine vorteilhafte Monokornmembran-Solarzelle geschaffen, die sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad im Vergleich zu anderen Monokornmembran-Solarzellen auszeichnet.

30

Die Solarzelle beinhaltet einen Rückkontakt, eine Monokornmembran, mindestens eine Halbleiterschicht und einen Frontkontakt und zeichnet sich dadurch aus, dass die

Monokornmembran die erfindungsgemäß behandelten Pulverkörner enthält.

5 Diese Solarzelle weist aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäß behandelten Körner einen hohen Wirkungsgrad auf.

Die bevorzugten Durchführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nun detailliert erläutert:

10

In einer Durchführungsform des Verfahrens werden die aus einer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Verbindung bestehenden Pulverkörner und der Schwefel in eine sogenannte Zwei-Zonen-Ampulle gefüllt, wobei die Pulverkörner in die eine Zone und der Schwefel in
15 die andere Zone der Zwei-Zonen-Ampulle eingegeben werden.

Eine Zwei-Zonen-Ampulle besteht aus einem beidseitig geschlossenen oder verschließbaren Röhrchen, das mittig eine Verjüngung aufweist. Die Form der Ampulle gleicht damit der
20 einer Eieruhr. Die Zwei-Zonen-Ampulle wird bei dem Verfahren waagerecht liegend eingesetzt und sollte aus einem Material bestehen, das nicht mit den eingefüllten Stoffen reagiert. Sie besteht daher etwa aus Quarzglas.

25 Eine typische Füllmenge besteht aus 10 g Pulverkörnern und 2 g Schwefel.

Die Zwei-Zonen-Ampulle wird evakuiert, und der in der einen Zone befindliche Schwefel wird auf eine Temperatur um etwa
30 100°C erhitzt. Infolgedessen entsteht gasförmiges S_2 , das sich in der gesamten Ampulle ausbreitet.

Die in der anderen Zone der Zwei-Zonen-Ampulle befindlichen Pulverkörner werden auf eine Temperatur zwischen 400°C und 600°C erhitzt.

- 5 Der Schwefeldampfdruck in der die Pulverkörner enthaltenen Zone der Ampulle lässt sich durch eine Veränderung der in dieser Zone herrschenden Temperatur variieren. Er sollte zwischen 0,13 Pa und 133 Pa liegen.
- 10 Pulverkörner und Schwefel werden nun über einen Zeitraum zwischen einer Stunde und 50 Stunden auf der jeweiligen Temperatur gehalten. In diesem Zeitraum werden, wie eingangs erläutert, vermutlich die evtl. auf der Oberfläche der Pulverkörner vorhandenen aus Cu, In und Ga bestehenden Fremd-
- 15 phasen in eine $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ -Verbindung umgesetzt.

Nach Ablauf der Zeit wird die Ampulle abgekühlt, und die geschwefelten Pulverkörner können entnommen werden.

- 20 Besonders gute Ergebnisse im Hinblick auf eine Verbesserung der photovoltaischen Eigenschaften der Pulverkörner konnten durch eine Behandlung erzielt werden, bei der die Pulverkörner auf 530°C und der Schwefel auf 107°C erhitzt wurden. Bei diesen Temperaturen ergab sich in der die Pulverkörner
- 25 enthaltenden Zone der Zwei-Zonen-Ampulle ein Schwefeldampfdruck von 1,33 Pa. Die Behandlungszeit betrug 18 Stunden.

- In einer anderen Durchführungsform des Verfahrens wird ein aus den Pulverkörnern und dem Schwefel bestehendes Gemisch in
- 30 eine Ampulle gefüllt, die beispielsweise wiederum aus Quarzglas besteht. Ein typisches Gemisch besteht aus 50 Vol-% Pulver und 50 Vol-% Schwefel.

Die Ampulle wird evakuiert, und das Gemisch wird auf eine Temperatur zwischen 300°C und 600°C und vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 380°C und 410°C erhitzt. Bei dieser Temperatur ist der Schwefel flüssig und umgibt die Pulverkörner, die bei dieser Temperatur in der festen Phase vorliegen, gleichmäßig. Die Pulverkörner werden also gewissermaßen in dem flüssigen Schwefel "gekocht".

Bei dieser Durchführungsform beträgt der Zeitraum, in dem das Gemisch auf der nach dem Erhitzen erreichten Temperatur gehalten wird, zwischen 5 Minuten und 4 Stunden.

In diesem Zeitraum geschieht vermutlich wiederum die Umsetzung der evtl. auf der Oberfläche der Körner vorhandenen aus Cu, In und Ga bestehenden Fremdphasen in eine Cu(In,Ga)S_2 -Verbindung.

Besonders gute Ergebnisse im Hinblick auf die photovoltaischen Eigenschaften der Körner konnten dabei durch eine 5-minütige Behandlung bei 410°C und eine anschließende 30-minütige Behandlung bei 380°C erzielt werden.

Anhand der Zeichnungen sollen nun einige Analysen präsentiert werden, welche für Solarzellen vorgenommen wurden, in denen aus einer CuInSe_2 -Verbindung bestehende Pulver, welche anhand des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelt wurde, eingesetzt wurden.

Von den Figuren zeigen

Fig. 1a ... eine Aufnahme eines ersten Pulverkorns mit eingezeichnetem Analysepfad,

Fig. 1b ... eine Grafik, welche die chemische Zusammensetzung des ersten Pulverkorns entlang des Analysepfades darstellt,

Fig. 2a ... eine Aufnahme eines zweiten Pulverkorns mit
5 eingezeichnetem Analysepfad,

Fig. 2b ... eine Grafik, welche die chemische Zusammensetzung des zweiten Pulverkorns entlang des Analysepfades darstellt,

10 Fig. 3a ... eine Aufnahme eines dritten Pulverkorns mit eingezeichnetem Analysepfad,

Fig. 3b ... eine Grafik, welche die chemische Zusammensetzung eines dritten Pulverkorns mit eingezeichnetem Analysepfad
15 darstellt,

Fig. 4a ... eine Aufnahme eines vierten Pulverkorns mit eingezeichnetem Analysepfad,

20 Fig. 4b ... eine Grafik, welche die chemische Zusammensetzung des vierten Pulverkorns entlang des Analysepfades darstellt,

Fig. 5a ... eine Aufnahme eines fünften Pulverkorns,

25 Fig. 5b ... eine Analyse des Se-Gehaltes des fünften Pulverkorns,

Fig. 5c ... eine Analyse des S- Gehaltes des fünften Pulverkorns,

30 Fig. 6 ... eine Aufnahme eines weiteren Pulverkorns,

Fig. 7 ... eine Aufnahme eines weiteren Pulverkorns,

35 Fig. 8 ... eine Aufnahme eines weiteren Pulverkorns,

Fig. 9 ... eine Aufnahme eines weiteren Pulverkorns,

Fig. 10 ... eine Aufnahme eines weiteren Pulverkorns,

Fig. 11 ... eine Grafik, welche den Wert einiger Kenngrößen
5 einer Solarzelle in Abhängigkeit von der
Behandlungstemperatur zeigt und

Fig. 12 ... eine Grafik, welche den Wert einiger Kenngrößen
einer Solarzelle in Abhängigkeit der Behandlungsdauer zeigt.

10

Die Analyse wurde mit Pulverkörnern durchgeführt, welche vor
der Behandlung aus einer CuInSe_2 - Verbindung bestanden und
somit kein Ga enthielten.

15

Fig. 1a zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines solchen
Pulverkorns, das während 15 Minuten bei 410°C („ 410°C , 15'“) und
nachfolgend während 30 Minuten bei 380°C („ 380°C , 30'“) in
flüssigem S_2 „gekocht“ wurde. In die Figur ist ebenfalls ein
Analysepfad („analysis track“) eingezeichnet.

20

Entlang dieses Analysepfades wurde die chemische Zusammen-
setzung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind
in der Figur 1b anhand einer Grafik gezeigt. Die waagerechte
Achse gibt dabei die Entfernung von der Kante des Pulverkorns
an, bei der eine Analyse vorgenommen wird und die vertikale
25 Achse gibt den prozentualen Anteil am Gewicht (wt. %) an, mit
dem ein Element an der entsprechenden Stelle des Pulverkorns
vorhanden ist.

30

In der Figur 1b ist erkennbar, dass die chemische Zusammen-
setzung des Pulverkorns bis zu einem Abstand von etwa $55\ \mu\text{m}$
von der Kante des Pulverkorns in etwa der Zusammensetzung von
stöchiometrischem CuInSe_2 entspricht. Diese weist ca. 18.8

wt.% Cu, ca. 34.2 wt.% In und ca. 47 wt.% Se auf. Schwefel ist kaum vorhanden.

Es ist in Figur 1b ferner erkennbar, dass ab einem Abstand von ca. 55 μm von der Kante des Pulverkorns bis zu einem Abstand von etwa 70 μm insbesondere der Se-Gehalt stark abnimmt und wieder ansteigt und der S- Gehalt ansteigt und wieder abnimmt.

Dieser Umstand nährt die bereits formulierte Vermutung, dass an dieser Stelle auf dem Analysepfad, die in der Aufnahme von Figur 1a dunkel erscheint, eine CuInSe_2 - Verbindung mit einem unterstöchiometrischen Anteil an Se vorliegt, und dass hier während der Behandlung des Pulverkorns entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren der im Sinne der Stöchiometrie überschüssige Anteil an Cu und In mit dem Schwefel in CuInS_2 umgesetzt wurde. An den im Analysepfad vorangehenden Stellen hat eine derartige Umsetzung offenbar nicht stattgefunden.

Es kann geschlossen werden, dass an den Stellen, an denen vor der Behandlung der Körner ein unterstöchiometrischer Anteil an Se vorgelegen hat, nach der Behandlung entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl CuInSe_2 in nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung als auch CuInS_2 vorliegt.

Den Figuren 2a bis 4b sind ähnliche Ergebnisse für andere Pulverkörner zu entnehmen. Den Figuren ist jeweils zu entnehmen bei welcher Temperatur und während welchen Zeitraums die Pulverkörner behandelt wurden. Es ist ebenfalls aufgeführt, ob die Pulverkörner in flüssigem Schwefel „gekocht“ wurden („liquid S_2 “) oder ob die Körner in der Zwei-Zonen- Ampulle mit gasförmigem Schwefel („ S_2 vapour“) behandelt wurden.

Die Figur 5b zeigt das Resultat eines mit dem Verfahren der Rückstreuielektronenaufnahme analysierten Se-Gehalts des in der ebenfalls elektronenmikroskopischen Aufnahme in der Figur 5a gezeigten Pulverkorns. Die hellen Bereiche in der Figur 5b mit einer hohen Dichte von weißen Punkten entsprechen dabei den Bereichen mit einem hohen Se-Gehalt, die dunklen Bereiche entsprechen Stellen mit einem niedrigen Se-Gehalt.

Die Figur 5c zeigt das Resultat einer auf den S- Gehalt sensitiven Rückstreuielektronenaufnahme des in der Aufnahme in der Figur 5a gezeigten Pulverkorns. Die hellen Bereiche in der Figur 5c entsprechen dabei Bereichen mit einem hohen S-Gehalt, die dunklen Bereiche entsprechen Stellen mit einem niedrigen S-Gehalt.

Ein Vergleich der Figuren 5b und 5c zeigt, dass Bereiche mit einem niedrigen Se-Gehalt den Bereichen mit einem hohen S-Gehalt entsprechen.

Dieser Umstand stützt ebenfalls die Hypothese, die zur Erklärung der Ergebnisse in den Figuren 1a bis 4b herangezogen wurde.

Die Figuren 6 bis 10 zeigen weitere lichtmikroskopische Aufnahmen von polierten Pulverkörnern.

In den Figuren 11 und 12 sind die Kenngrößen von Solarzellen in denen die erfindungsgemäß behandelten Körner verwendet wurden in Abhängigkeit verschiedener Parameter der Behandlung angegeben.

Die Solarzellen bestehen vorzugsweise aus einem Rückkontakt, einer Monokornmembran, mindestens einer Halbleiterschicht und einem Frontkontakt.

5 Zur Herstellung der Solarzellen werden die Körner dabei zunächst in eine vorzugsweise als Polymermembran ausgebildete Monokornmembran eingebettet, die auf den Rückkontakt der Solarzelle aufgebracht wurde.

10 Der Rückkontakt besteht dabei aus einem auf ein Glassubstrat aufgetragenen elektrisch leitfähigen Klebstoff.

Auf die aus den in die Polymermembran eingebetteten Körnern bestehende Monokornmembran wird mindestes eine weitere
15 Halbleiterschicht aufgebracht. Es handelt sich dabei vorzugsweise um eine CdS- Bufferschicht und eine aus intrinsischem ZnO bestehende Schicht.

Auf diese wird schließlich und eine Schicht aus einer
20 elektrisch leitfähigem ZnO:Al-Legierung aufgebracht. Die letztgenannte Schicht dient dabei als Frontkontakt der Solarzelle.

Figur 11 zeigt die Leerlaufspannung V_{oc} , den Füllfaktor FF
25 und den Kurzschlussstrom I einer die erfindungsgemäß behandelten Körner enthaltenden Solarzelle in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur (Treatment temperature). Der Index P_s deutet dabei an, dass die Körner einer erfindungsgemäßen Schwefelung unterzogen wurden.

30

Die in Figur 11 gezeigten Ergebnisse beziehen sich dabei auf eine in einer Zwei- Zonen- Ampulle bei einer bestimmten, festen Temperatur des Schwefels durchgeführte Schwefelung.

Die in die Solarzelle eingestrahlte Leistung wurde während der Messreihe ebenfalls auf einen bestimmten, festen Wert eingestellt. Ausgefüllte Rechtecke, Kreise und nicht-
5 ausgefüllte Rechtecke bezeichnen dabei, wie auch in der Figur 12, tatsächliche Messpunkte.

Die gezeigten Messergebnisse und insbesondere die Kurve, welche die Abhängigkeit der Leerlaufspannung V_{oc} angibt, bestätigen dabei die vorangehend aufgestellte Behauptung,
10 dass besonders gute Ergebnisse im Hinblick auf eine Verbesserung der photovoltaischen Eigenschaften der Pulverkörner durch eine Behandlung erzielt werden konnten, bei der die Pulverkörner auf eine Temperatur von 530°C
15 erhitzt wurden.

Figur 12 zeigt die Abhängigkeit der Kenngrößen von den anderen Parametern der Behandlung. Die Ergebnisse beziehen sich dabei ebenfalls auch die Behandlung in der Zwei- Zonen-
20 Ampulle und wurden für Pulverkörner aufgenommen, die für die Behandlung auf eine Temperatur von 530°C erhitzt wurde.

Neben der erfindungsgemäßen Schwefelung wurden auch andere Methoden zur Behandlung der Pulverkörner getestet. Die
25 Ergebnisse für diese alternativen Methoden sind auf der linken Seite der Figur 12 gezeigt.

Die Körner wurden dabei der erfindungsgemäßen Behandlung mit Schwefel unterzogen (P_s), sowie einer analogen Behandlung in
30 der Schwefel durch Selen ersetzt wurde (P_{se}). Zudem wurde die Behandlung mit Selen auch für Pulverkörner durchgeführt, die nicht aus einer reinen CuInSe_2 - Verbindung bestanden, sondern eine Beimischung von Ga enthielten ($\text{Ga}+P_{se}$). Entsprechend der

Interpretation der Erfolge der erfindungsgemäßen Schwefelung erwartet man bei den beiden letztgenannten Behandlungsverfahren eine Umsetzung der Fremdphasen in Cu(In,Ga)Se_2 .

5

Die in Figur 12 dargestellte Abhängigkeit der Leerlaufspannung V_{oc} , des Füllfaktors FF und des Kurzschlussstroms I von der Behandlungsmethode zeigt, dass die erfindungsgemäße Behandlung die besten Eigenschaften für die Körner erbringt.

10

Die Umsetzung der Fremdphasen in Cu(In,Ga)S_2 scheint demnach wesentlich besser zu funktionieren als die Umsetzung der Fremdphasen in Cu(In,Ga)Se_2 .

15

Die rechte Seite des Diagramms in Figur 12 zeigt die Abhängigkeit der Kenngrößen für eine Schwefelung (Annealing in S) von der Dauer der Behandlung und dem in der die Pulverkörner enthaltenden Zone der Zwei-Zonen-Ampulle eingestellten Schwefeldampfdruck. Die Temperatur in der die Körner enthaltenden Zone betrug dabei 530°C und der Schwefeldampfdruck wurde ausschließlich durch eine Veränderung der in der den Schwefel enthaltenden Zone herrschenden Temperatur variiert.

20

25

Wie auch für die Messung deren Ergebnisse im linken Teil der Figur 12 veranschaulicht sind, wurde die in die Solarzelle eingestrahlte Leistung für die Messungen auf einem konstanten Wert gehalten.

30

Die Messpunkte beziehen sich dabei auf Messungen an Solarzellen in den Pulverkörner verwendet wurde die einer Behandlung 1 Stunde (1h), 5 Minuten (5'), 2 Stunden (2h) und

18 Stunden (18h) mit einem Schwefeldampfdruck von 13.33 Pa (0,1 t), 666,5 Pa (5 t) und 1,33 Pa (0,01 t) unterzogen wurden.

- 5 Die Ergebnisse und insbesondere die Kurve für die Leerlaufspannung V_{oc} bestätigen dabei die vorangehend aufgestellte Behauptung, dass besonders gute Ergebnisse im Hinblick auf eine Verbesserung der photovoltaischen Eigenschaften der Pulverkörner durch eine Behandlung erzielt
10 werden konnten, bei der der Schwefeldampfdruck 1,33 Pa und die Behandlungszeit 18 h betrugen.

Bislang wurde in der Beschreibung ausschließlich auf die Behandlung der Pulverkörner eingegangen. Im Folgenden soll
15 daher ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der aus einer $Cu(In,Ga)Se_2$ -Verbindung bestehenden Pulverkörner angegeben werden:

Zunächst werden bei diesem bevorzugten Verfahren Cu und In
20 und/oder Cu und Ga legiert, wobei die eingesetzten Molmengen an Cu einerseits und In und Ga andererseits so bemessen werden, dass Cu-arme CuIn und CuGa-Legierungen entstehen. Es hat sich dabei als besonders vorteilhaft für die Herstellung von in Solarzellen eingesetzten Pulverkörnern ergeben, dass
25 das $Cu/(In+Ga)$ -Verhältnis, also das Verhältnis der eingesetzten Molmenge an Cu zu der Summe der eingesetzten Molmenge an In und der eingesetzten Molmenge an Ga, zwischen 1 und 1:1,2 liegt.

30 Das Verhältnis der eingesetzten Molmenge an Ga zu der eingesetzten Molmenge an In liegt vorzugsweise zwischen 0 und 0,43. Ein Verhältnis von 0,43 entspricht dabei etwa einem Ga-Anteil von 30% bezogen auf die Molmenge an In und Ga. Es

werden mit dem Verfahren also vorzugsweise solche
Cu(In,Ga)Se₂- Verbindungen hergestellt, die in ihrem
Molverhältnis zwischen Ga und In zwischen diesem
Molverhältnis der Verbindungen CuInSe₂ und CuGa_{0,3}In_{0,7}Se₂
5 liegen.

Die Legierungen werden dann zu einem Pulver zermahlen, wobei
sich herausgestellt hat, dass die Korngrößen der herzu-
stellenden Cu(In,Ga)Se₂-Pulverkörner von den Korngrößen des
10 aus der CuIn- und/oder CuGa-Legierung hergestellten Pulvers
abhängen. Es werden also gezielt Pulver mit einer bestimmten
Größe der enthaltenen Körner gemahlen.

Das aus den Legierungen CuIn und CuGa bestehende Pulver wird
15 nun in eine Ampulle gefüllt, die aus einem Material besteht,
das mit keinem der hineinzugebenden Stoffe reagiert. Es
besteht somit beispielsweise aus Quarzglas.

Zu dem Pulver wird Se in einer Menge hinzugegeben, die dem
20 stöchiometrischen Anteil dieses Elementes an der herzu-
stellenden Cu(In,Ga)Se₂-Verbindung entspricht.

Ferner wird entweder KI oder NaI als Flussmittel hinzuge-
geben, wobei der Anteil des Flussmittels an der später ent-
25 stehenden Schmelze typischerweise etwa 40 Vol.-% beträgt. Im
Allgemeinen kann der Anteil des Flussmittels an der Schmelze
jedoch zwischen 10 und 90 Vol.-% liegen.

Die Ampulle wird nun evakuiert und mit dem angegebenen Inhalt
30 auf eine Temperatur zwischen 650°C und 810°C erwärmt. Während
des Erwärmens bildet sich Cu(In,Ga)Se₂.

Ist eine Temperatur innerhalb des genannten Temperaturbereichs erreicht, kommt es zur Rekristallisation von Cu(In,Ga)Se_2 und gleichzeitig zu Kornwachstum.

- 5 Das Flussmittel ist bei dieser Temperatur geschmolzen, so dass der Raum zwischen den Körnern mit einer flüssigen Phase gefüllt ist, die als Transportmedium dient.

10 Die Schmelze wird während einer gewissen Haltezeit konstant auf der vorher eingestellten Temperatur gehalten. Je nach gewünschter Korngröße kann eine Haltezeit zwischen 5 Minuten und 100 Stunden erforderlich sein. Typischerweise beträgt sie etwa 30 Stunden.

- 15 Das Kornwachstum wird durch ein Abkühlen der Schmelze unterbrochen. Es ist dabei sehr vorteilhaft, die Schmelze sehr schnell, beispielsweise innerhalb weniger Sekunden, abzuschrecken.

- 20 Dieses so genannte "Quenchen" scheint notwendig zu sein, damit evtl. entstandene binäre CuSe -Phasen im Flussmittel verbleiben.

25 Bei einem langsamen Abkühlen besteht vermutlich die Gefahr, dass sich die metallischen CuSe -Phasen auf den Cu(In,Ga)Se_2 -Kristallen ablagern und die Eigenschaften des hergestellten Pulvers im Hinblick auf einen Einsatz in Solarzellen erheblich beeinträchtigen.

- 30 In einem letzten Schritt des Verfahrens wird das Flussmittel durch ein Auslösen mit Wasser entfernt. Die einkristallinen Pulverkörner können der Ampulle dann entnommen werden.

Der geeignete zeitliche Temperaturverlauf beim Erwärmen und Abkühlen sowie die Haltezeit und die während der Haltezeit einzuhaltende Temperatur werden in Vorversuchen ermittelt.

- 5 Mit Hilfe des dargestellten Verfahrens lassen sich Pulver mit einem mittleren Durchmesser der einzelnen Körner von $0,1\ \mu\text{m}$ bis $0,1\ \text{mm}$ herstellen. Die Korngrößenverteilung innerhalb des Pulvers entspricht dabei einer Gauß-Verteilung der Form $D=A \cdot t^{1/n} \cdot \exp(-E/kT)$, wobei D der Korndurchmesser, t die Haltezeit und T die Temperatur der Schmelze ist; k bezeichnet wie
10 üblich die Boltzmann-Konstante. Die Parameter A, n und E hängen von den eingesetzten Ausgangsstoffen, dem Flussmittel und den speziellen und hier nicht näher beschriebenen Wachstumsprozessen ab. Wird KI als Flussmittel eingesetzt, so
15 ist etwa $E = 0,25\ \text{eV}$. Der Wert für n liegt in diesem Falle zwischen 3 und 4.

Die mittlere Korngröße und die genaue Gestalt der Korngrößenverteilung hängen von der Haltezeit, der Temperatur der
20 Schmelze und der Korngröße des eingesetzten aus den CuIn- und CuGa-Legierungen bestehenden Pulvers ab. Darüber hinaus werden mittlere Korngröße und Korngrößenverteilung von der Wahl des Flussmittels beeinflusst.

- 25 Die mit dem Verfahren herstellbaren Körner sind p-leitend und weisen eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit auf. Die elektrischen Widerstände der hergestellten $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Pulverkörner lagen je nach Wahl des Cu/Ga-Verhältnisses, das Cu/(In+Ga)-Verhältnisses und der Temperatur der Schmelze in
30 einem Bereich von $100\ \Omega$ bis $10\ \text{k}\Omega$. Dies entspricht einem spezifischen Widerstand von $10\ \text{k}\Omega\text{cm}$ bis $2\ \text{M}\Omega\text{cm}$.

Mit Hilfe des Verfahrens konnten einkristalline Pulver produziert werden, deren Körner eine sehr gleichmäßige Zusammensetzung aufwiesen.

- 5 Die Pulver eignen sich besonders zur Herstellung von Monokornmembranen, die in Solarzellen Verwendung finden, wobei mit den anhand des Verfahrens hergestellten und gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Pulvern Solarzellen mit einem sehr hohen Wirkungsgrad produziert
10 werden konnten.

Das dargestellte Herstellungsverfahren scheint dabei den besonderen Vorteil aufzuweisen, dass sich aufgrund der Zugabe einer bezüglich der herzustellenden Verbindung
15 understöchiometrischen Menge an Cu hauptsächlich Cu-arme Pulverkörner ausbilden. Damit wird das Problem vermieden, dass es in den Körnern zu einer Phasensegregation in stöchiometrisches CuInSe_2 und eine metallische CuSe-Binärphase kommt. Diese Fremdphase sammelt sich nämlich
20 bevorzugt an der Oberfläche der Körner und kann Kurzschlüsse in der Solarzelle herbeiführen.

Ferner hat das beschriebene Herstellungsverfahren offenbar den Vorteil, dass die bei der Herstellung der Körner
25 entstehende CuSe-Phase in dem Flussmittel verbleibt und sich nicht an den Körnern anlagert.

Vor allem im Hinblick auf mögliche Einsatzzwecke des mit dem Verfahren hergestellten Pulvers wird zudem darauf
30 hingewiesen, dass es prinzipiell auch möglich ist, S zusätzlich zum Se zu dem aus den CuIn und/oder CuGa bestehenden Pulver hinzuzugeben und mit dem Flussmittel aufzuschmelzen. Ebenso kann Se vollständig durch S ersetzt werden.

Das Verfahren ermöglicht damit die Herstellung einer großen Bandbreite von $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_y\text{Se}_z$ -Verbindungen. Diese Halbleiterverbindungen decken einen Bereich von

5 Bandlückenenergien zwischen 1,04 eV und 2,5 eV ab.

Somit lassen sich mit den beschriebenen Herstellungsverfahren bereits Pulverkörner herstellen, die sehr gute photovoltaische Eigenschaften aufweisen, die durch die

10 erfindungsgemäße Schwefelbehandlung noch weiter verbessert werden können. Die Pulverkörner eignen sich insbesondere für den Einsatz in einer Solarzelle.

Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zur Behandlung von aus einer Cu(In,Ga)Se_2 -
Verbindung bestehenden Pulverkörnern,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Pulverkörner und eine Menge Schwefel in ein
Gefäß hineingegeben werden und der aus den Körnern und
10 dem Schwefel bestehende Inhalt des Gefäßes erhitzt wird
und über einen Zeitraum auf einer konstanten Temperatur
gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**,
dass die Körner und Schwefel in eine Zwei-Zonen-Ampulle
gefüllt werden, wobei die Körner in eine der Zonen und
die Menge Schwefel in die andere Zone hineingegeben
werden.
- 20 3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Körner auf eine Temperatur zwischen 400°C und
 600°C erhitzt werden.
- 25 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen
Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass der Schwefel auf eine Temperatur von etwa 100°C
30 erhitzt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass die Körner und der Schwefel über einen Zeitraum
5 zwischen einer Stunde und 50 Stunden jeweils auf einer
konstanten Temperatur gehalten werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

10 dass ein aus den Pulverkörnern und dem Schwefel bestehen-
des Gemisch in eine Ampulle gefüllt wird.

7. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 6,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

15 dass das aus den Pulverkörnern und dem Schwefel bestehen-
de Gemisch auf eine Temperatur zwischen 300°C und 600°C
erhitzt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 6
20 und 7,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass das Gemisch aus Pulverkörnern und Schwefel über
einen Zeitraum zwischen 5 Minuten und 4 Stunden auf einer
Temperatur gehalten wird.

25

9. Monokornmembran-Solarzelle, beinhaltend einen
Rückkontakt, eine Monokornmembran, mindestens eine
Halbleiterschicht und einen Frontkontakt,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

30 dass die Monokornmembran mit einem Verfahren nach einem
oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 behandelte
Pulverkörner enthält.

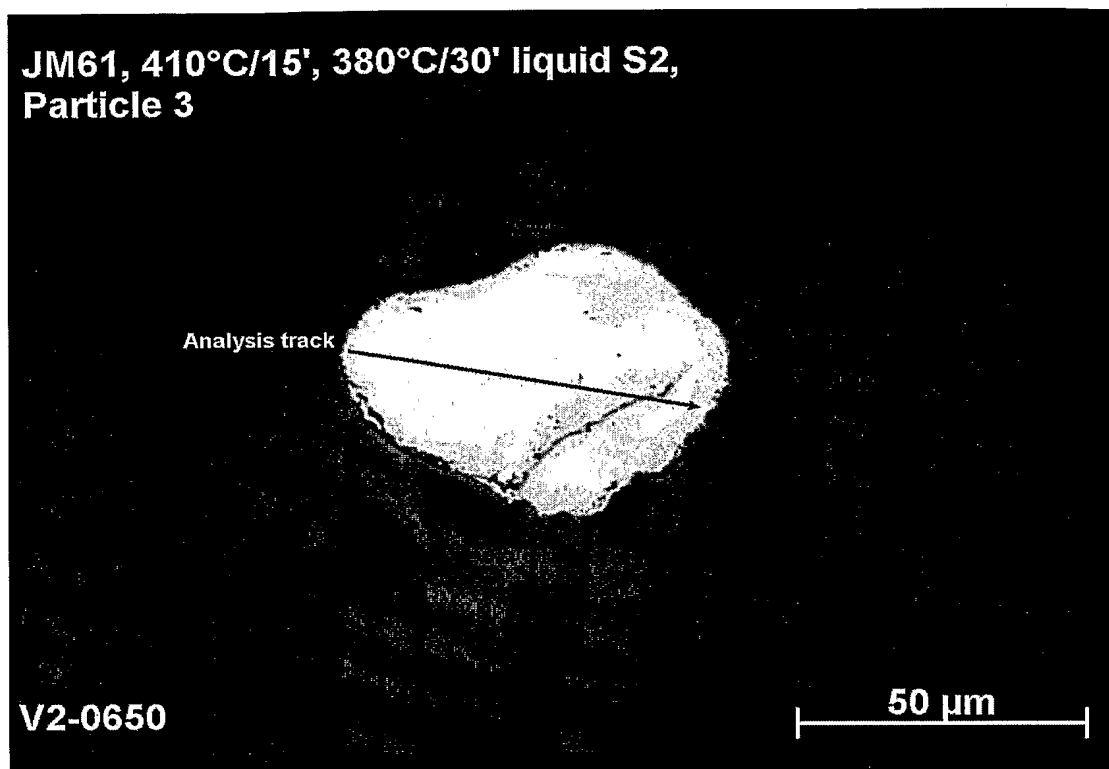


Fig. 1a

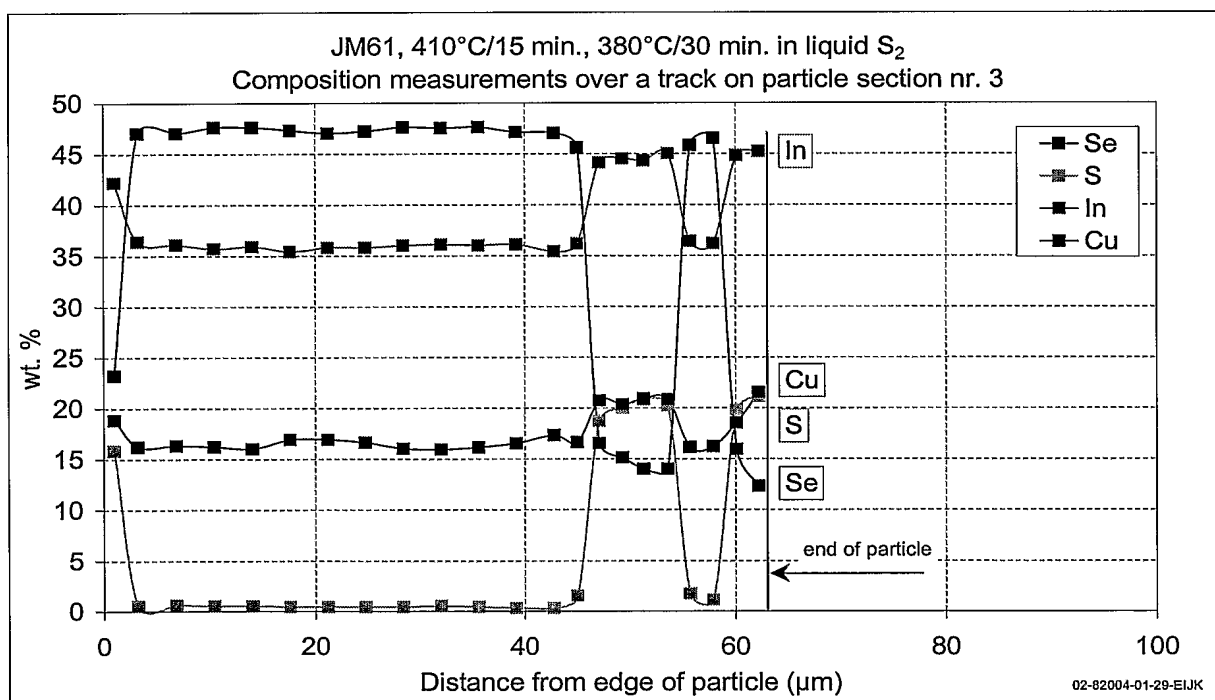


Fig. 1b

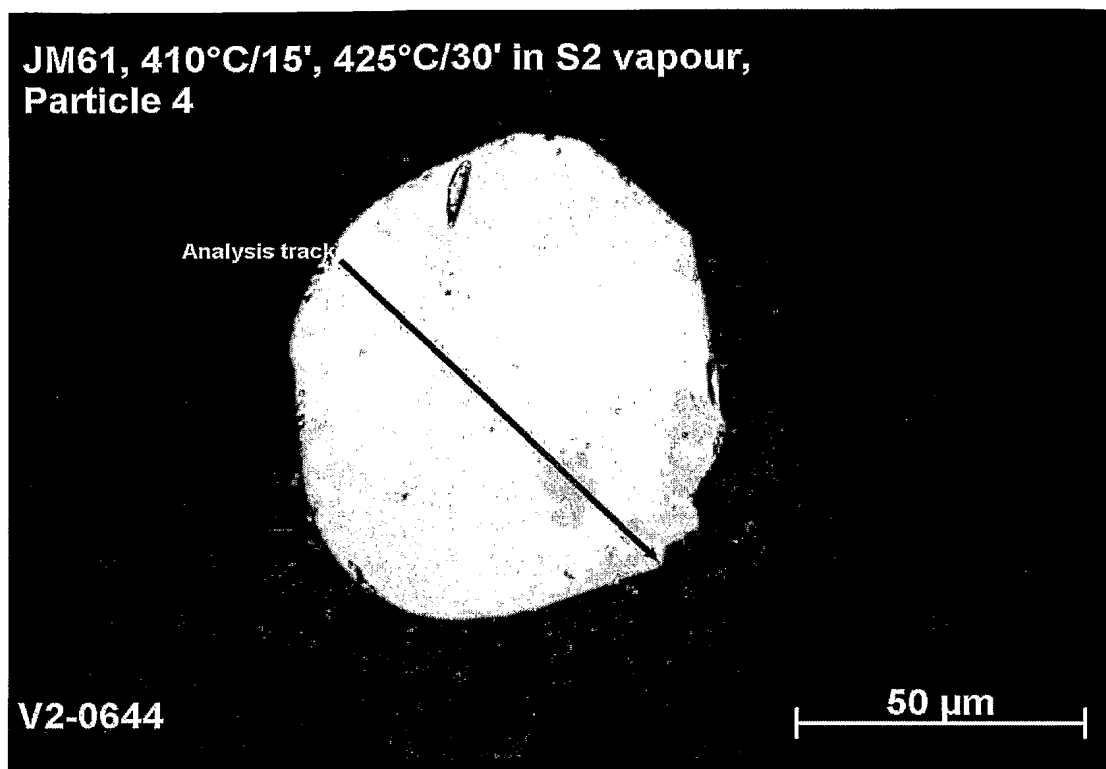


Fig. 2a

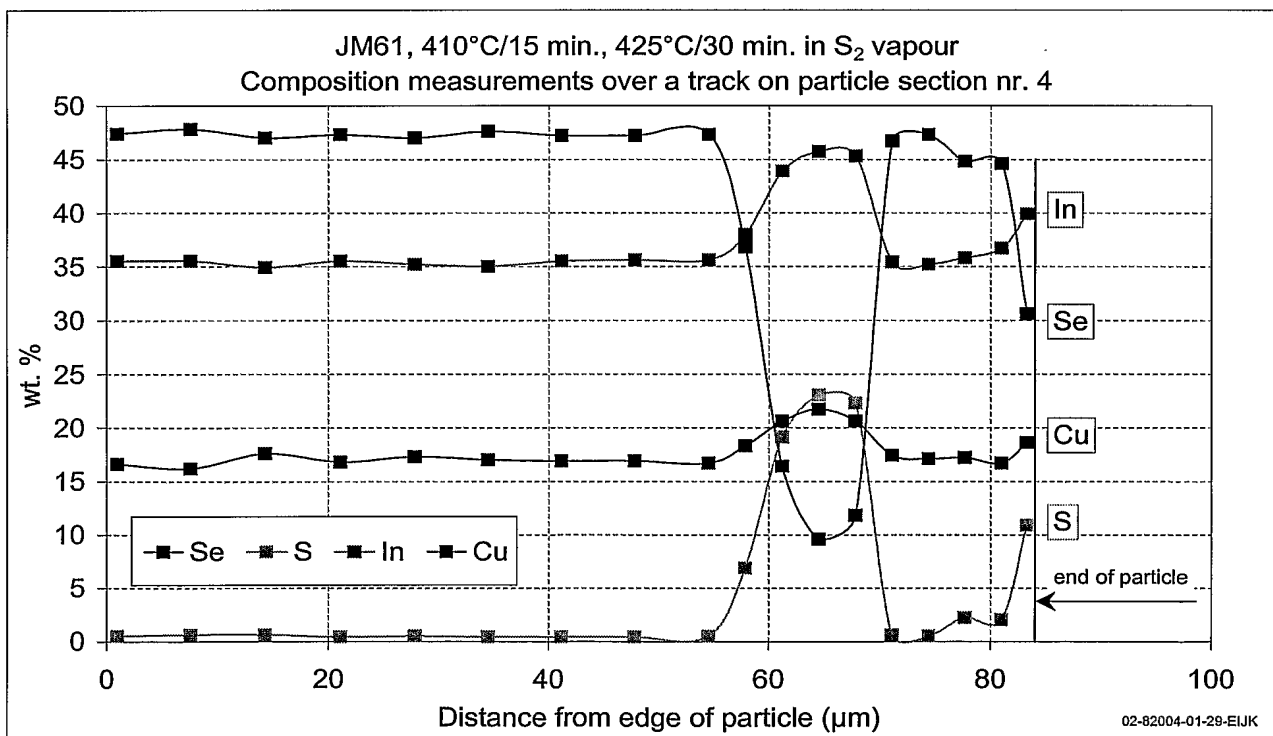


Fig. 2b

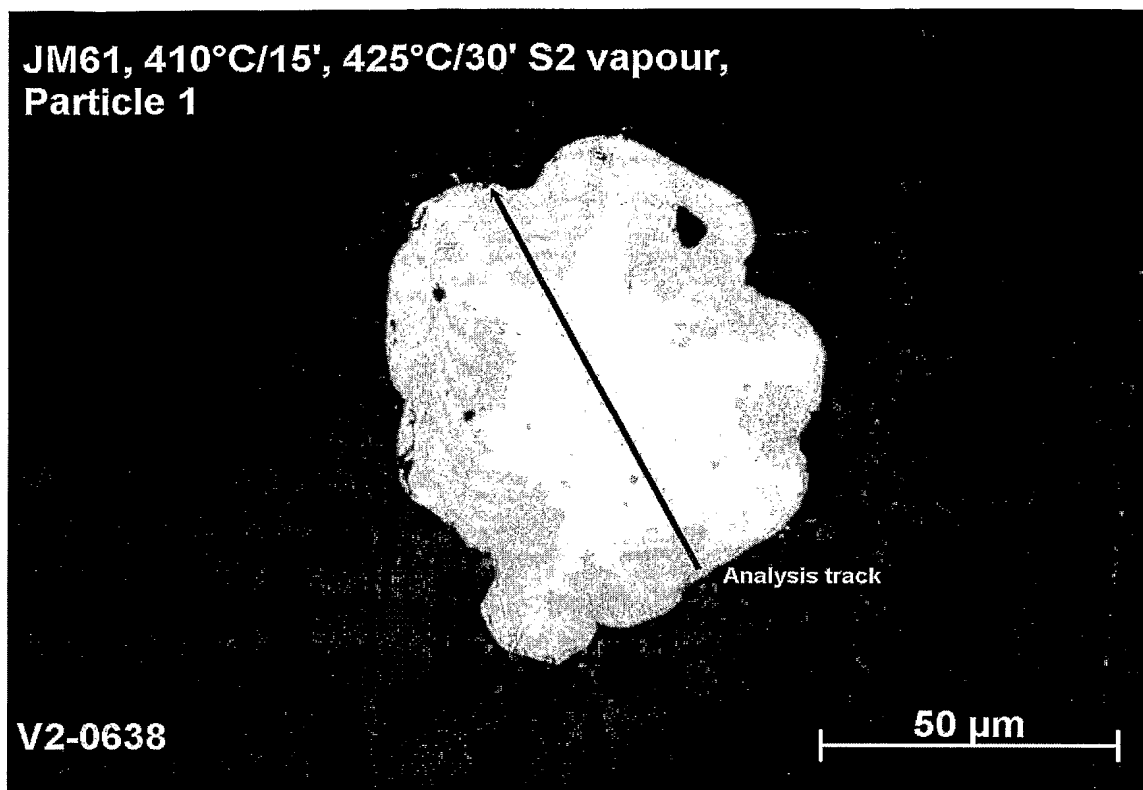


Fig. 3a

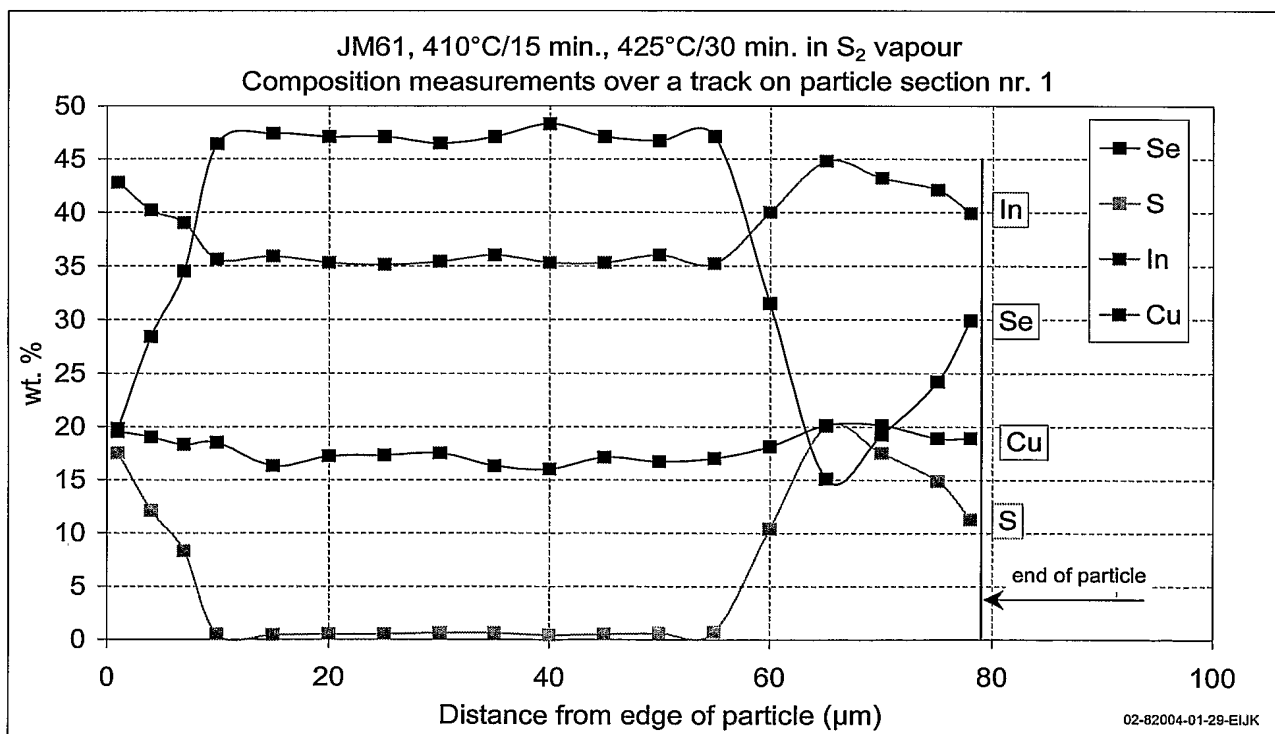


Fig. 3b

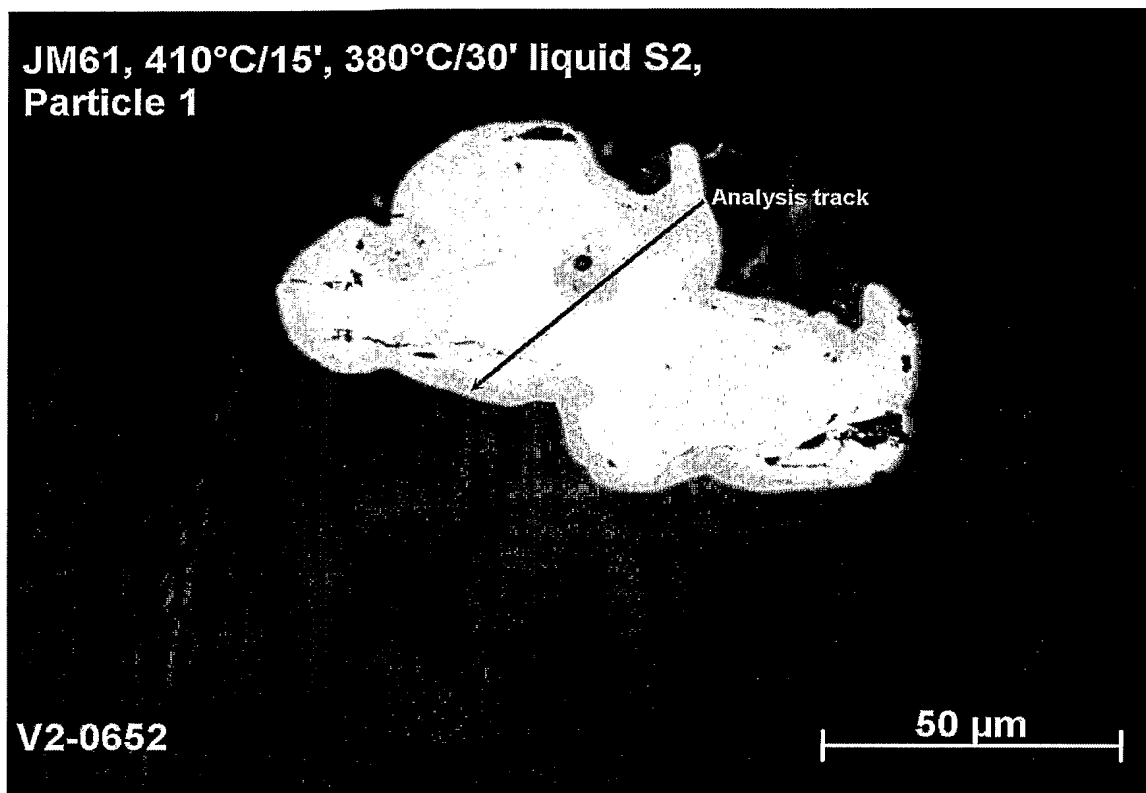


Fig. 4a

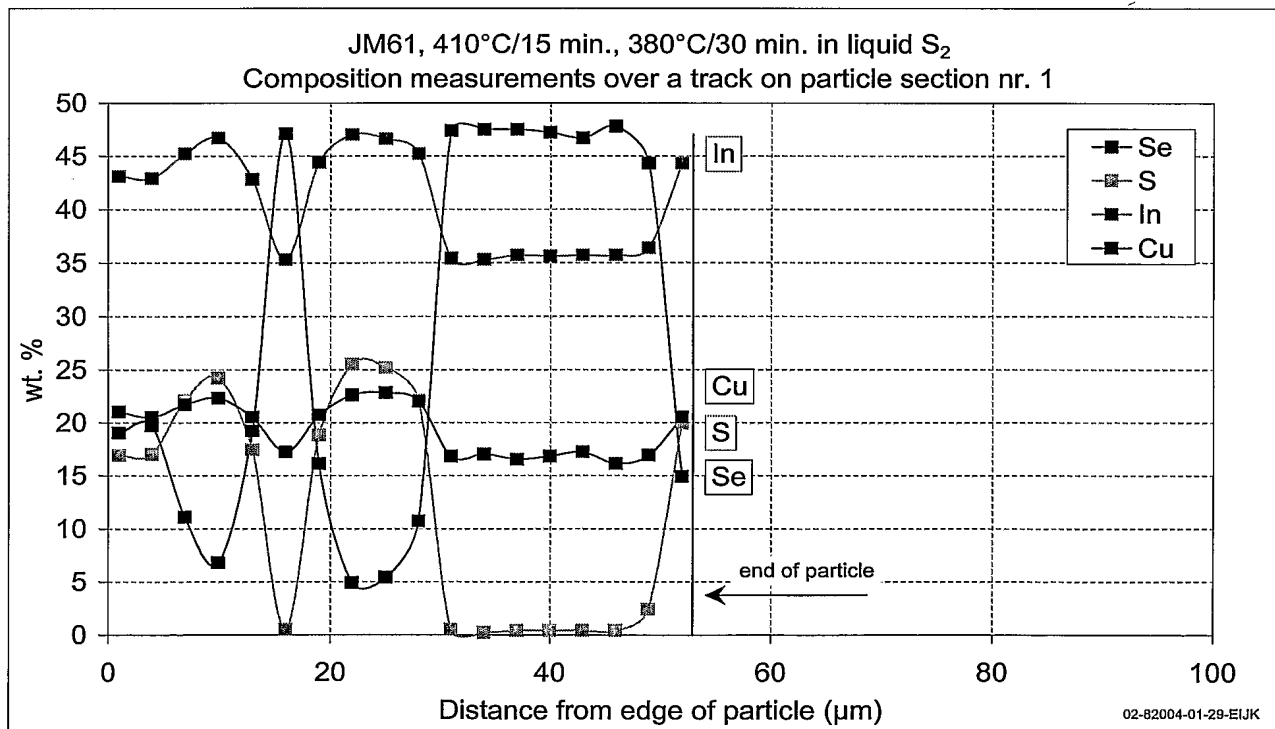


Fig. 4b

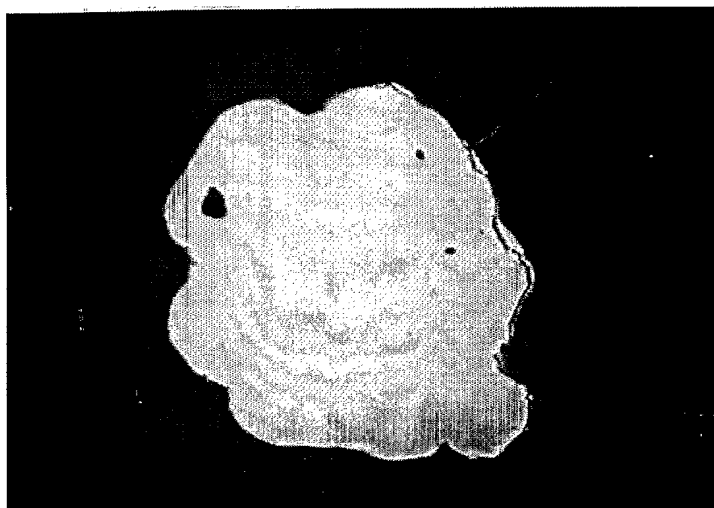


Fig. 5a

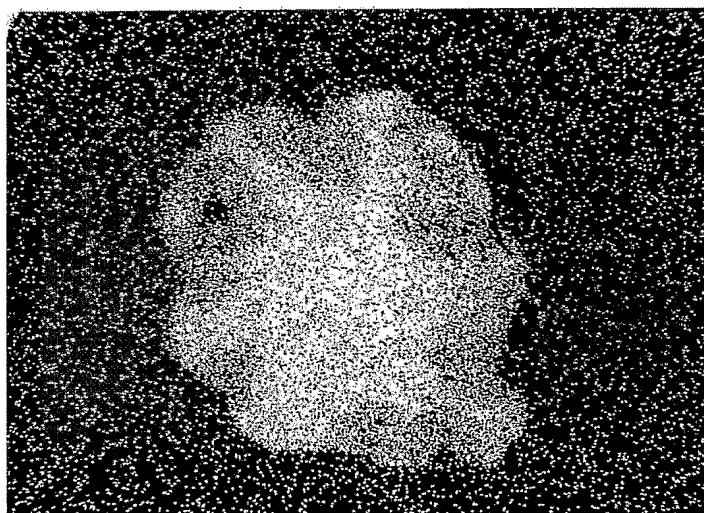


Fig. 5b

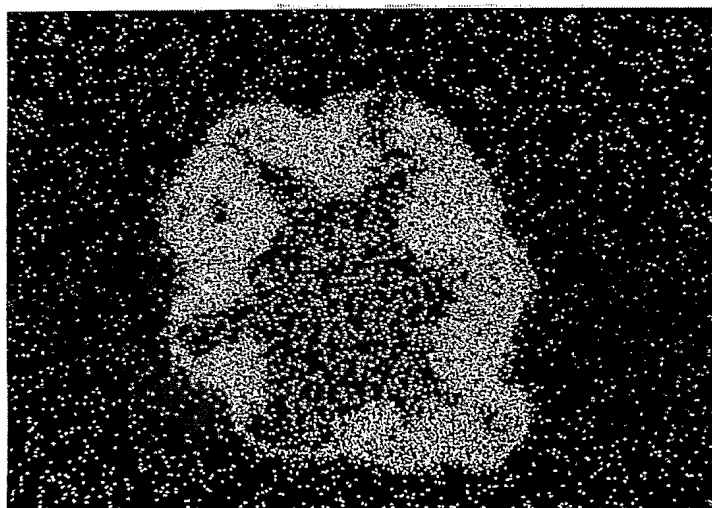


Fig. 5c

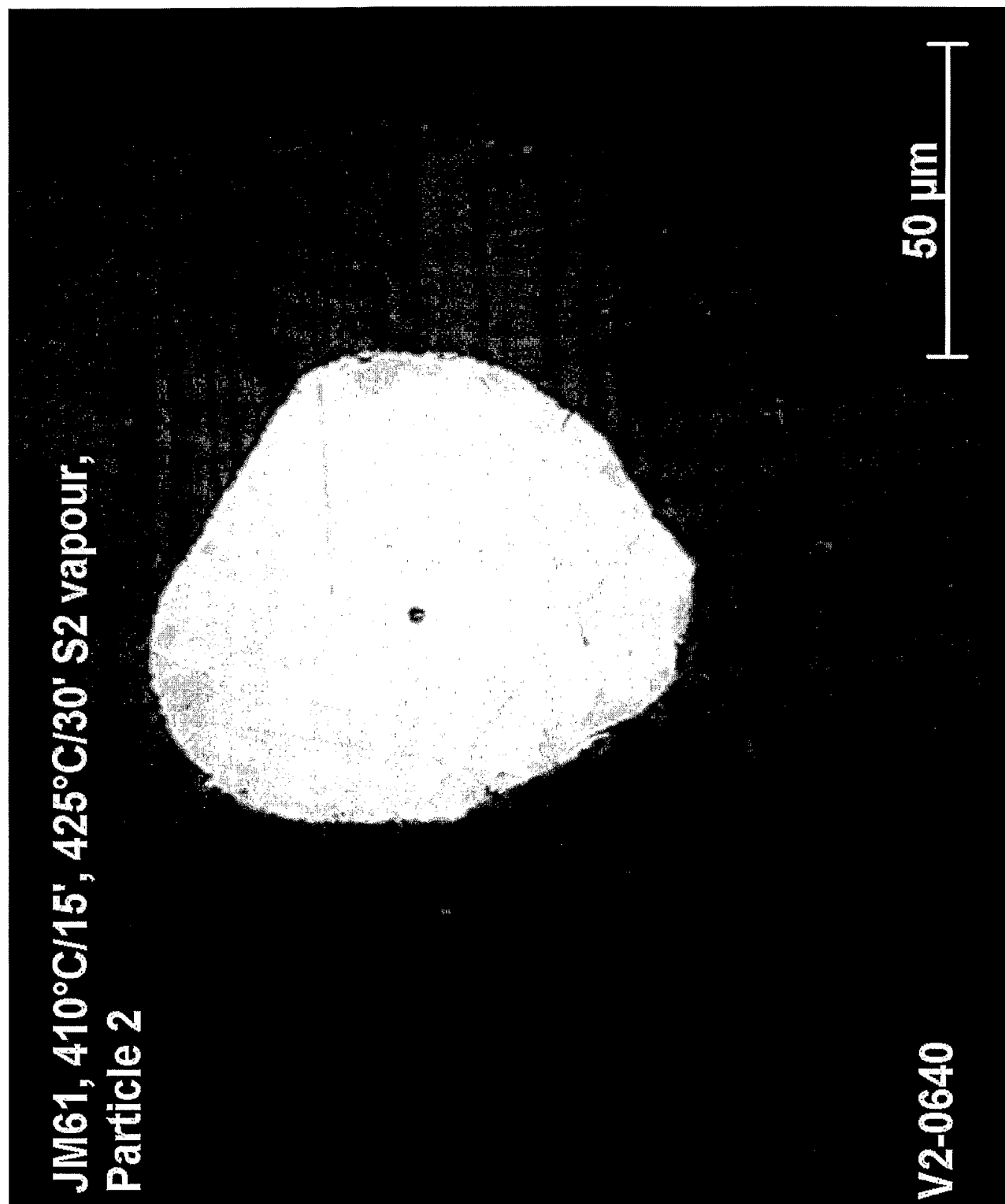


Fig. 6

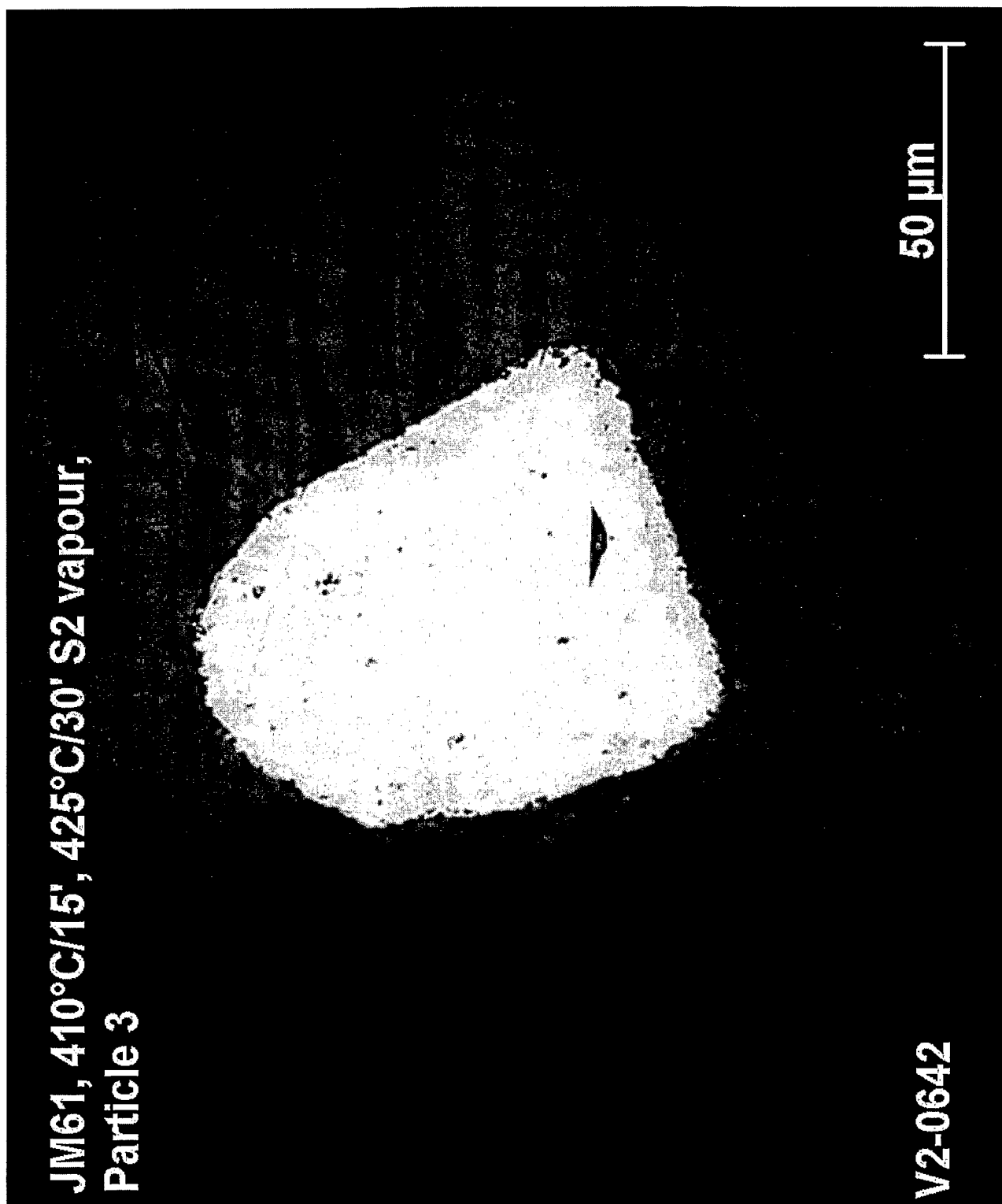


Fig. 7

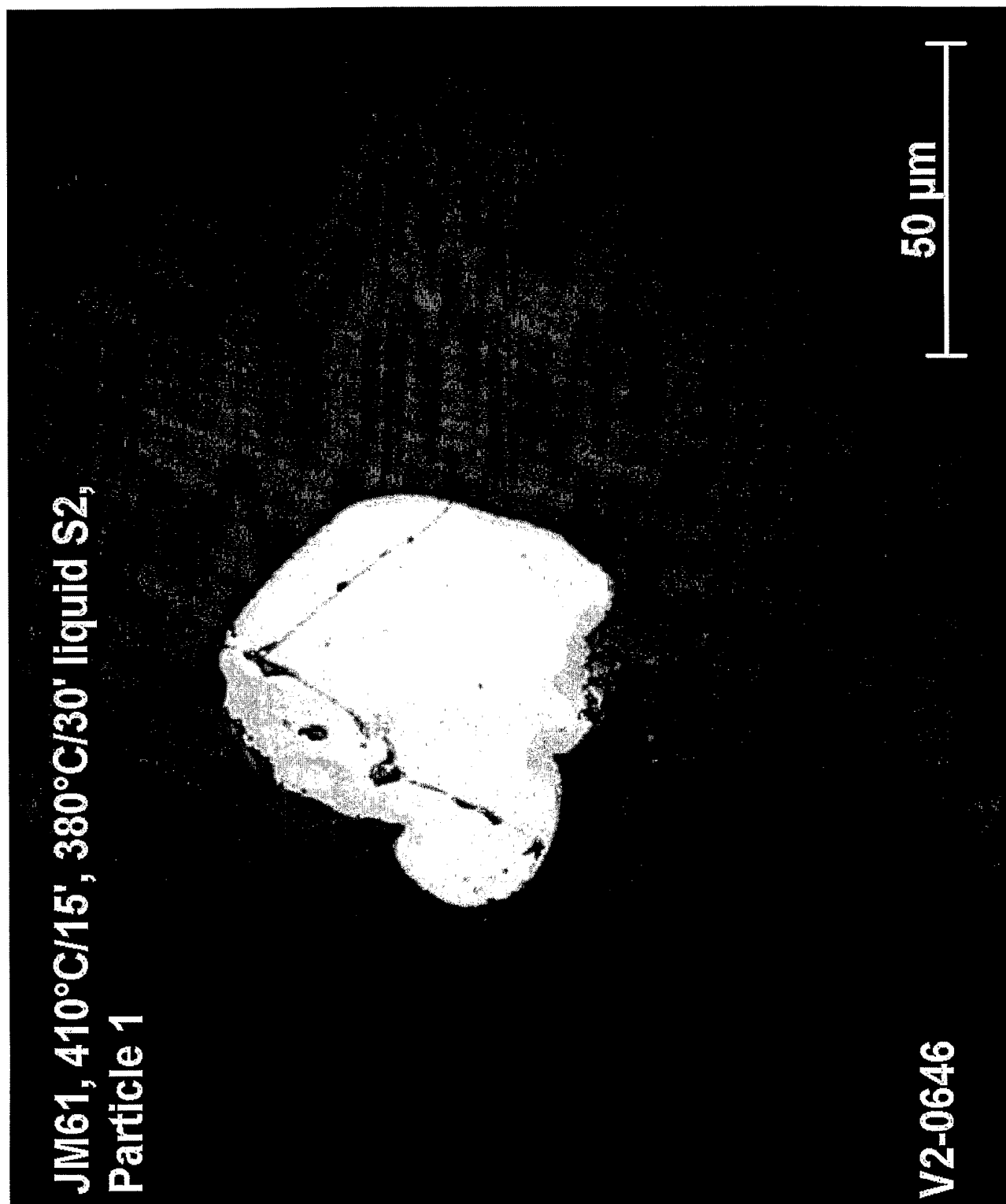


Fig. 8

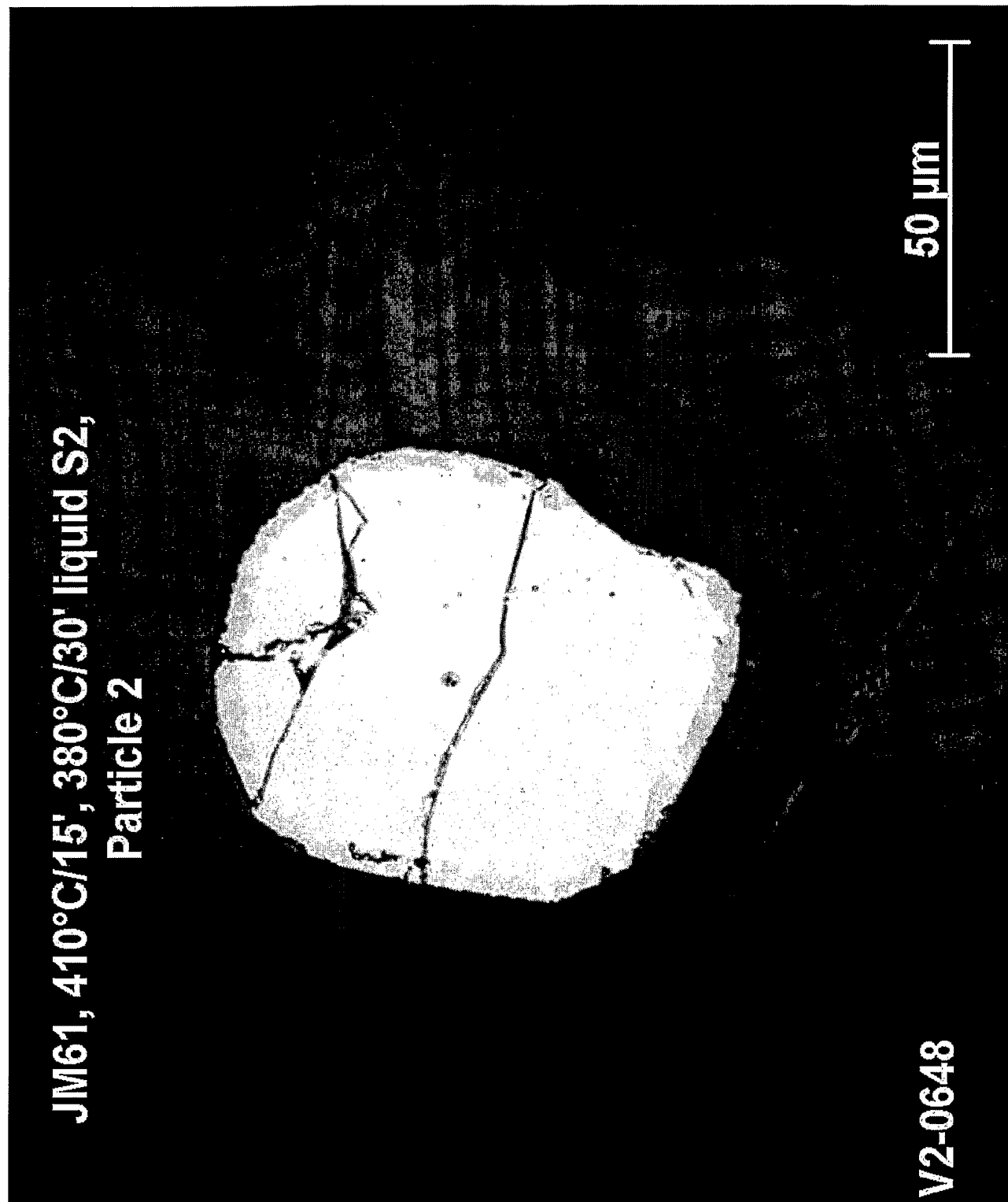


Fig. 9

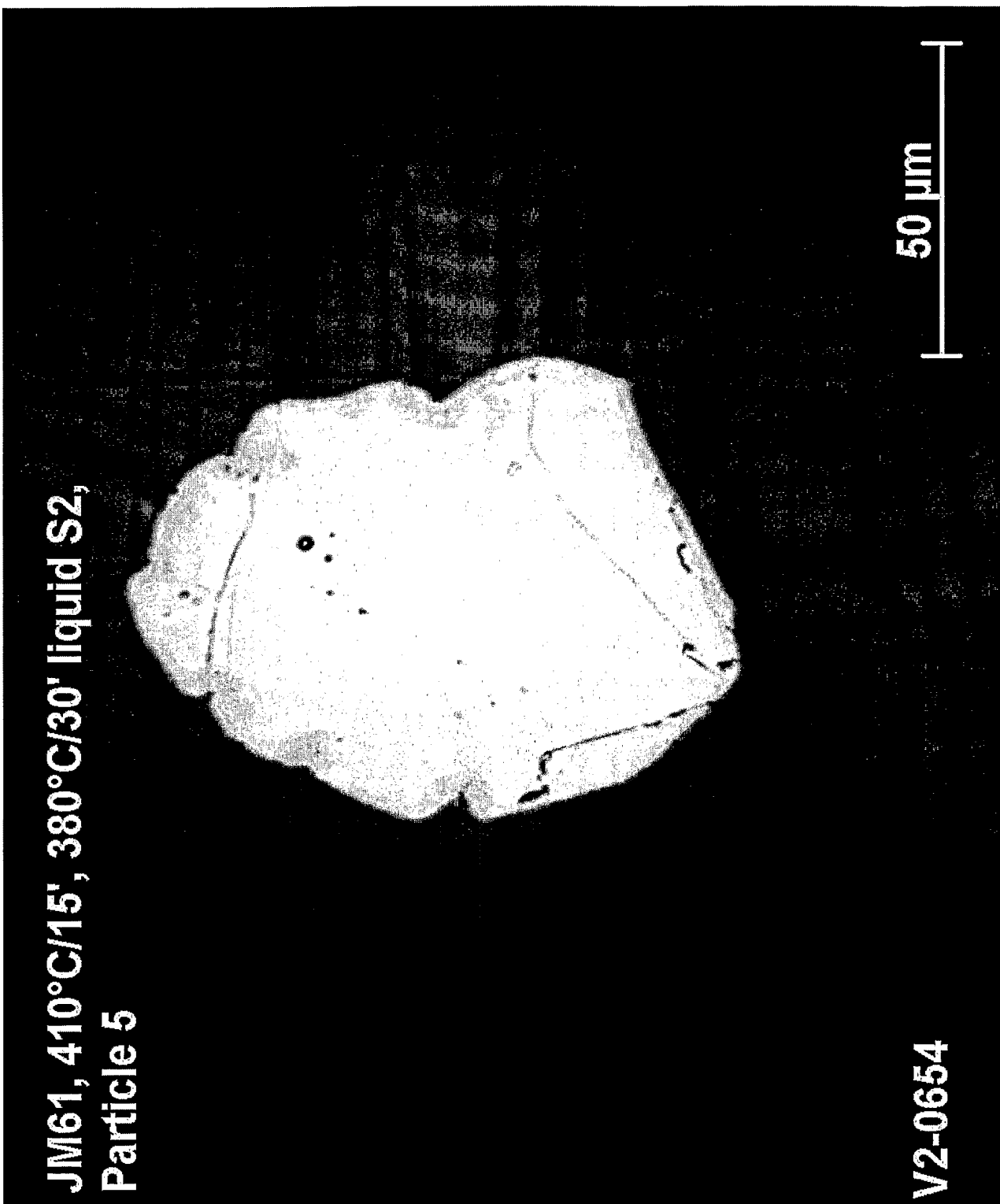


Fig. 10

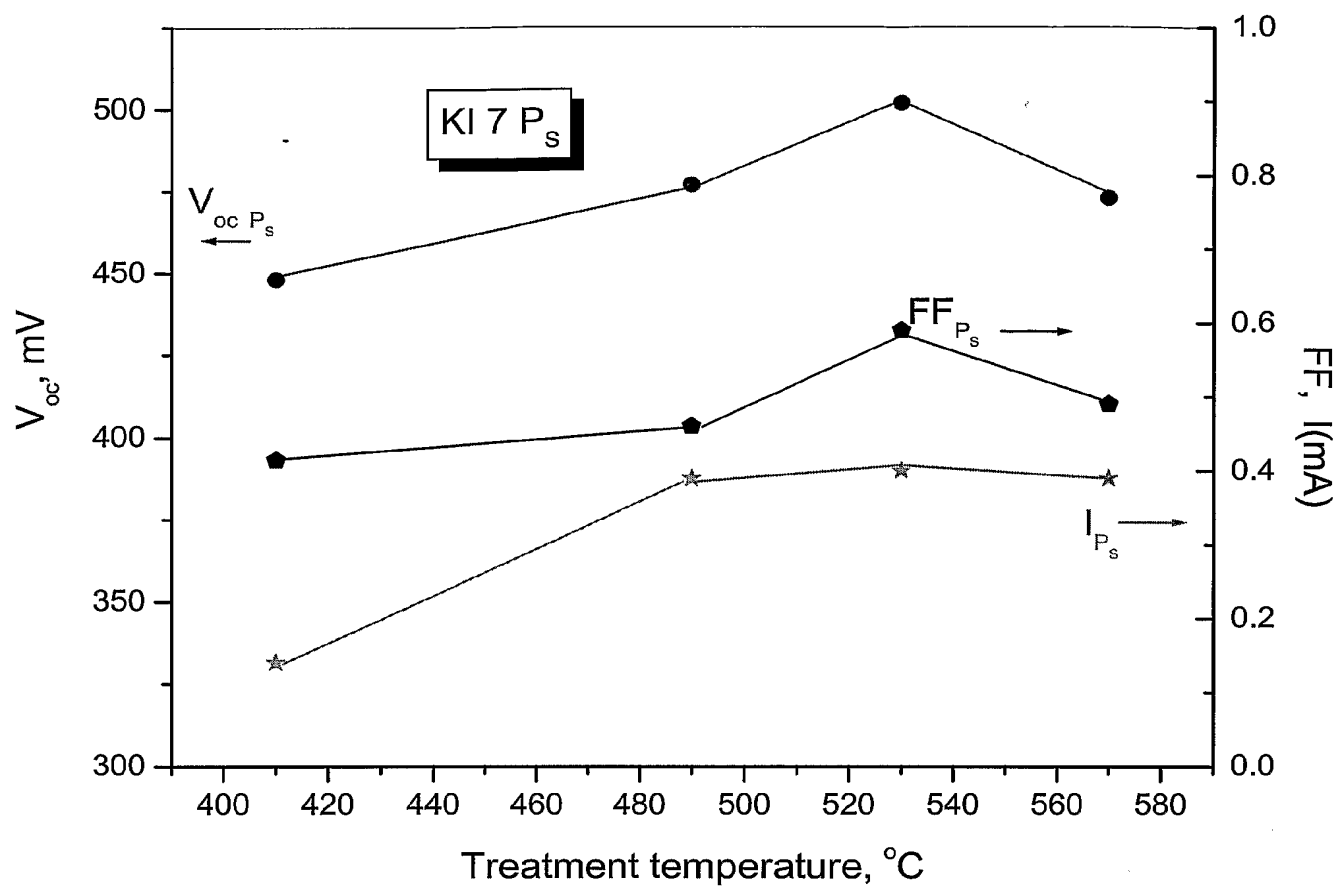


Fig. 11

12/12

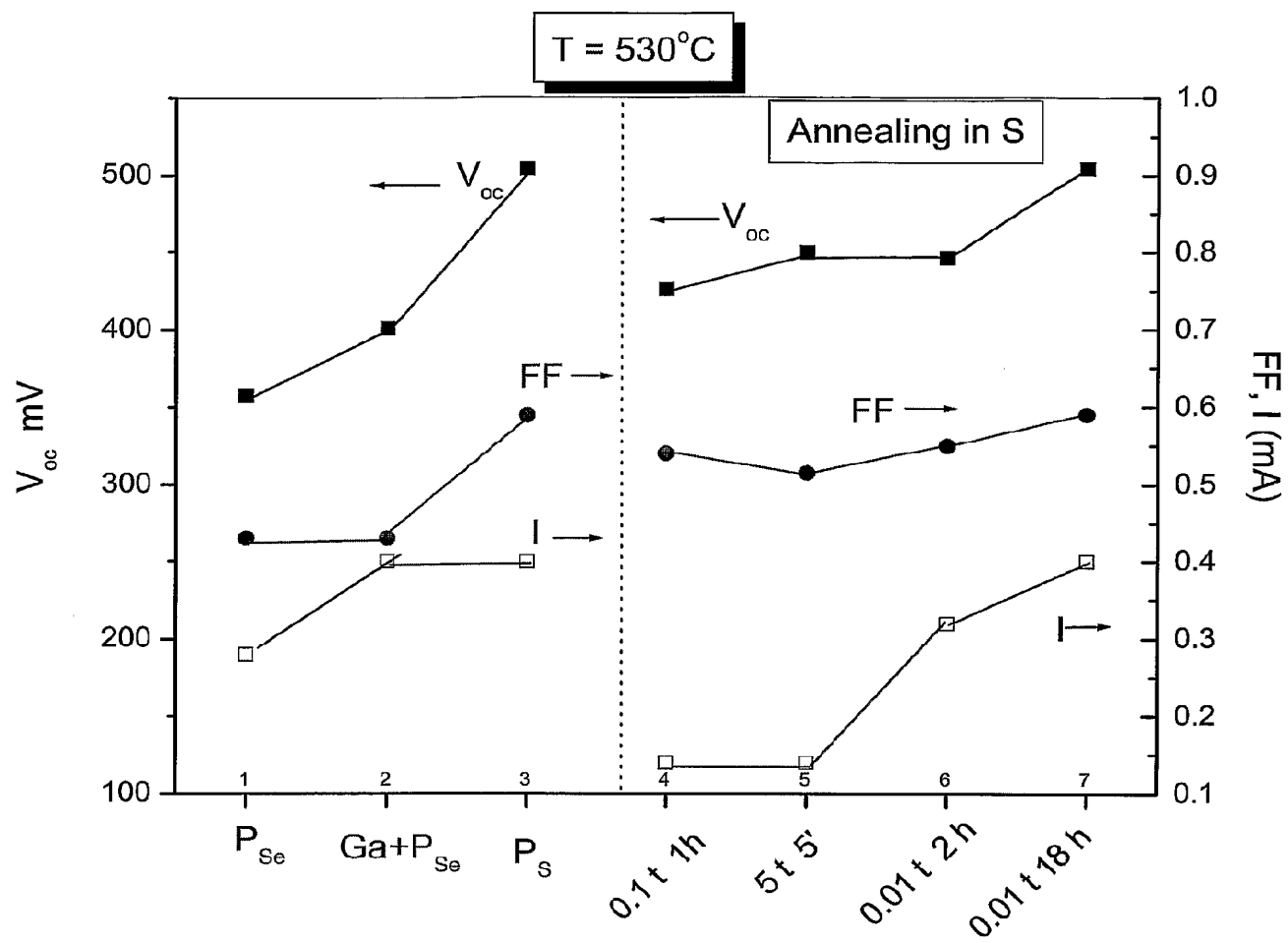


Fig. 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L31/032 C30B29/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01L C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALTOSAAR M ET AL: "Monograin layer solar cells" PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, vol. 431-432, 1 May 2003 (2003-05-01), pages 466-469, XP004428688 ISSN: 0040-6090 the whole document	1,9
A	WO 94/27328 A (SIEMENS SOLAR IND INT) 24 November 1994 (1994-11-24) abstract	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2005

Date of mailing of the international search report

28/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC/EP2004/014232

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9427328	A	24-11-1994	WO 9427328 A1	24-11-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014232

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01L31/032 C30B29/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01L C30B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ALTOSAAR M ET AL: "Monograin layer solar cells" PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, Bd. 431-432, 1. Mai 2003 (2003-05-01), Seiten 466-469, XP004428688 ISSN: 0040-6090 das ganze Dokument	1,9
A	WO 94/27328 A (SIEMENS SOLAR IND INT) 24. November 1994 (1994-11-24) Zusammenfassung	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alvazzi Delfrate, M

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PG/EP2004/014232

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Januar 2004)